

Metallgestützte SOFC-Zellen

G. Schiller

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Institut für Technische Thermodynamik
Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart

1. Einleitung

Gemeinsame Ziele aller derzeitigen Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der oxidkeramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC) sind die Steigerung der Leistungsdichte, die Verlängerung der Lebensdauer durch Aufklärung der Degradationseffekte sowie vor allem die Absenkung der noch viel zu hohen Herstellungskosten. Die Entwicklungen konzentrieren sich daher auf Möglichkeiten, die eine Erniedrigung der Einsatztemperatur erlauben, auf verbesserte Zellen- und Stackdesigns sowie auf kostengünstigere Verfahren zur Herstellung der Ausgangsmaterialien wie auch der SOFC-Komponenten. Neben dem Einsatz der SOFC für stationäre Anwendungen, wie z. B. die Kraft-Wärme-gekoppelte Energiebereitstellung für Haushalte, Gebäudekomplexe und Industrieanlagen, sind in jüngerer Zeit kleinere SOFC-Systeme im Leistungsbereich bis ca. 5 kW_e auch für mobile Anwendungen, insbesondere für die Bordstromversorgung in Kraftfahrzeugen, in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Solche sogenannten APU-Systeme (Auxiliary Power Unit) können unabhängig vom Verbrennungsmotor, der dann ausschließlich für den Vortrieb zu sorgen hat, betrieben werden und mit hohem Wirkungsgrad den steigenden Bedarf an elektrischer Energie im Fahrzeug abdecken. Auf einem weitaus höheren Leistungsniveau im Bereich einiger 100 kW könnten solche APU-Systeme auf Basis der SOFC langfristig auch Einsatz in Flugzeugen finden, um auch hier zur elektrischen Energieversorgung beizutragen, zumal in der Flugzeugentwicklung eine immer stärkere Anwendung elektrischer Systemkomponenten vorangetrieben wird.

Die zeitliche Entwicklung verschiedener planarer Konzepte für die SOFC ist in Bild 1 schematisch dargestellt. Bei der planaren SOFC der 1. Generation ist der Elektrolyt, meist bestehend aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ), die tragende Komponente, auf die beidseitig poröse Elektroden aufgebracht werden. Dabei besteht die Anode aus einem Cermet aus metallischem und oxidischem Material (häufig Ni und YSZ), die Kathode aus Oxiden mit Perowskitstruktur, wie beispielsweise Lanthan-Strontium-Manganit (LSM) oder Lanthan-Strontium-Cobaltit-Ferit (LSCF).

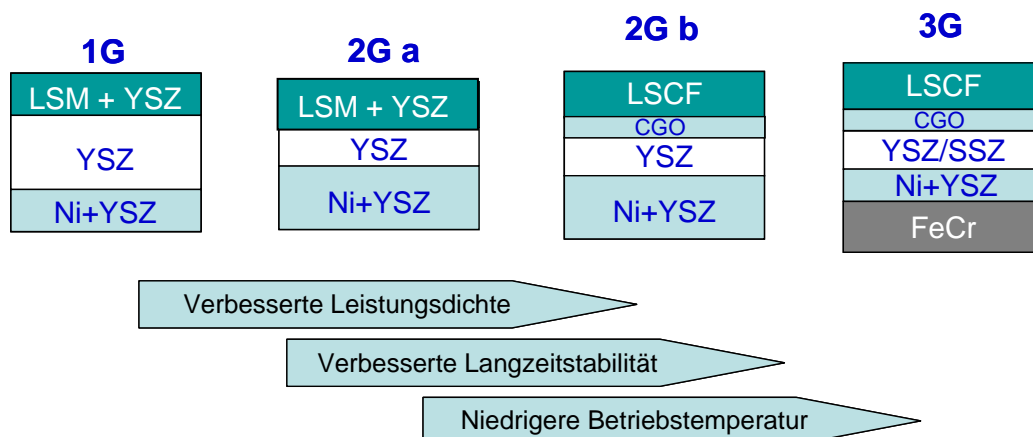


Bild 1: SOFC-Entwicklungsschritte von der ersten (1 G) bis zur heutigen dritten Generation (3 G)

Bei SOFCs dieser ersten Generation dient ein ca. 150-200 µm dicker Elektrolyt als Tragestruktur. Diese relativ große Dicke ist die wesentliche Ursache der elektrischen Verluste in der Zelle. Für einen akzeptabel niedrigen Widerstand und eine brauchbare Leistungsdichte muss die Arbeitstemperatur bei mindestens 900 °C liegen. Die aus Materialgründen erwünschte Erniedrigung der Betriebstemperatur bei möglichst hoher Leistungsdichte ist der wesentliche Grund für die Entwicklung von SOFCs der 2. Generation, bei denen eine Elektrode oder ein Substrat die Tragefunktion übernimmt. Dadurch kann vor allem die Dicke des Elektrolyts reduziert werden, was in geringeren inneren Verlusten und damit einer möglichen Absenkung der Betriebstemperatur und einer erhöhten thermomechanischen Stabilität der Zelle resultiert.

Die aktuelle neueste Entwicklungslinie von Zellen der 3. Generation basiert auf der Verwendung von porösen metallischen Substraten, wobei hauptsächlich ferritische Legierungen in Form von hochporösen Filzen, Vliesen, Geweben oder Gestricken Einsatz finden. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des metallischen Werkstoffs gegenüber keramischen Tragestrukturen sind hier Vorteile bei der Temperaturwechselbeständigkeit sowie der Homogenität und mechanischen Stabilität insbesondere bei zyklischer Betriebsweise zu erwarten, die bei den angesprochenen mobilen Anwendungen der APU-Systeme eine wichtige Rolle spielen. Außerdem erlaubt dieses Konzept den Einsatz konventioneller Umform- und Fügetechniken (z. B. Schweißen), was zusammen mit geringen Materialkosten deutlich niedrigere Herstellungskosten für Zellen und Stacks verspricht. Auf die metallische Tragestruktur werden die Funktionsschichten der Zelle mit sintertechnischem Verfahren oder mit Plasmaspritzverfahren aufgebracht. Wesentliche Entwicklungen zu diesem Konzept unter Einsatz von Sintertechniken finden bei der Fa. Ceres Power in England, bei Haldor Topsoe in Dänemark, bei H. C. Starck/InDec in Deutschland bzw. Niederlande sowie in USA, z. B. beim Lawrence Berkeley National Lab und dem Los Alamos National Lab, statt. Das Plasmaspritzkonzept zur Zellenherstellung wird seit vielen Jahren hauptsächlich beim DLR in Stuttgart angewandt. Bei diesem Spritzkonzept wurden die Zellen von Beginn an auf metallischen Substraten aufgebaut, da diese neben den anderen genannten Vorteilen die für das Plasmaspritzen benötigte mechanische Stabilität am besten gewährleisten. Nähere Einzelheiten zu den unterschiedlichen Konzepten metallgestützter SOFC-Zellen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2. Eigenschaftsanforderungen an metallische Substrate

Für das Konzept metallgestützter SOFC-Zellen stellt ein geeignetes korrosions- und langzeitstabiles metallisches Substrat, das eine Vielzahl weiterer physikalischer und chemischer Eigenschaften erfüllen muss, eine Schlüsselkomponente dar. Das verwendete Material muss eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie einen an die keramischen Komponenten der Zelle angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der im Bereich zwischen etwa $10\text{-}12 \cdot 10^{-6}$ K liegt, aufweisen. Weiterhin sollte das Substratmaterial eine hohe Korrosionsstabilität sowohl in oxidierender als auch reduzierender, feuchter Atmosphäre über die für die SOFC-Anwendung geforderte Betriebszeit besitzen. Ferner sind strukturelle Eigenschaften für die Funktion als Trägersubstrat gefordert, die eine hohe Gaspermeabilität für eine ausreichende Brenngasversorgung der Anode sowie eine ausreichende mechanische Stabilität für die Aufbringung der keramischen Funktionsschichten umfassen. Für eine ausreichende Gasversorgung der Zelle wird eine offene Porosität von mindestens 40-50 Vol.% benötigt. Für metallische Substrate im DLR-Spritzkonzept wird außerdem eine möglichst ebene Oberfläche benötigt, um ebene und geschlossene Schichten mit dem Plasmaspritzverfahren aufbringen zu können. Die Kombination aller aufgeführten Eigenschaftsanforderungen in einem metallischen Substrat stellt eine große Herausforderung dar, die jedoch im Hinblick vor allem auf die geforderte Korrosionsstabilität um so besser zu bewältigt ist, je niedriger die Betriebstemperatur der SOFC gewählt werden kann. Auf die Auswahl und die Eigenschaften der unterschiedlichen Substratmaterialien bei den einzelnen Konzepten metallgestützter SOFC-Zellen wird bei der Darstellung dieser Konzepte näher eingegangen.

3. Metallgestützte SOFC-Konzepte mit sintertechnischen Herstellungsverfahren

Die Entwicklung metallgestützter SOFC-Zellen mit Sintertechniken als Herstellungsverfahren hat in jüngster Zeit beträchtlichen Aufschwung erfahren. Allerdings sind die Entwicklungsarbeiten bei vielen Firmen und Forschungseinrichtungen, wie Topsoe Fuel Cells A/S, H. C. Starck, ECN und anderen noch in einem frühen Stadium, sodass Entwicklungsergebnisse bisher nicht veröffentlicht worden sind. Lediglich die Firma Ceres Power in Crawley, Großbritannien, eine aus dem Imperial College London hervorgegangene Produktentwicklungsfirma, hat bisher Entwicklungsergebnisse veröffentlicht, die den bisher ausgereiftesten Stand dieser Technologie darstellen.

3.1 Topsoe Fuel Cells

Die Firma Topsoe Fuel Cells entwickelt metallgetragene Zellen auf der Basis eines ferritischen Stahlsubstrats auf der Anodenseite mit einem Dünnschichtelektrolyt [1]. Dieser besteht aus dotiertem Ceroxid (CGO), das auch als Bestandteil in der Anode verwendet wird. Als Kathode wird LSCF eingesetzt, das bei 600 °C einen flächenspezifischen Widerstand von $0,11 \Omega\text{cm}^2$ besitzt. Bisherige Zellen mit einer Größe von $4 \times 4 \text{ cm}^2$ zeigten bei 650 °C bei Betrieb mit CH_4 als Brenngas und einem H_2O -Anteil von 3 % einen Polarisationswiderstand von $0,1 \Omega\text{cm}^2$. Der Schwerpunkt der weiteren Entwicklungsarbeiten liegt auf der Hochskalierung zu größeren Zellgrößen und der Verbesserung der Stabilität bei der Redoxzyklisierung.

3.2 Ceres Power Ltd.

Der Aufbau des Zelldesigns von Ceres Power wird in Bild 2 an Hand eines polierten Querschliffs der Zelle gezeigt [2]. Die tragende Komponente besteht aus einer etwa 200 – 300 μm dicken Folie aus ferritischem Stahl, üblicherweise mit einem Cr-Anteil von 17 % und stabilisiert mit Ti-Nb (Europäische Bezeichnung: 1.4509), die im Zentrum durch einen phototechnischen Prozess perforiert und damit gasdurchlässig ist, während der Rand durch Verschweißen mit dem metallischen Interkonnektor einfach abgedichtet werden kann. Die Funktionsschichten der Zelle werden als Dickschichten mit konventionellen keramischen Techniken aufgebracht, wobei die Elektroden mit Nasspulverspritzen oder Siebdruck appliziert werden, während für die Elektrolytschicht ein elektrophoretischer Prozess (EPD: electrophoretic deposition) angewandt wird. Die Anode besteht aus einem Nickel-Cermet mit Gadolinium-dotiertem Ceroxid (CGO) als keramische Komponente und wird mit einer Dicke von 10 – 20 μm auf dem porösen Bereich des Metallsubstrats deponiert. Die Elektrolytschicht, ebenfalls aus CGO bestehend, wird mit einer Dicke von 10 – 30 μm auf die Anode aufgebracht und kann bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C zu dichten Schichten gesintert werden. Dieser Prozess ist ein entscheidender Durchbruch, da nur bei solchen für Sinterprozesse sehr niedrigen Temperaturen das Stahlsubstrat in ausreichendem Maß vor starker Oxidation geschützt werden kann. Die Kathode aus einem LSCF/CGO-Komposit (10 – 30 μm Dicke) wird auf die bereits gesinterten Anoden- und Elektrolytschichten abgedichtet, sodass die gesamte Zelle eine Dicke von etwa 300 μm aufweist.

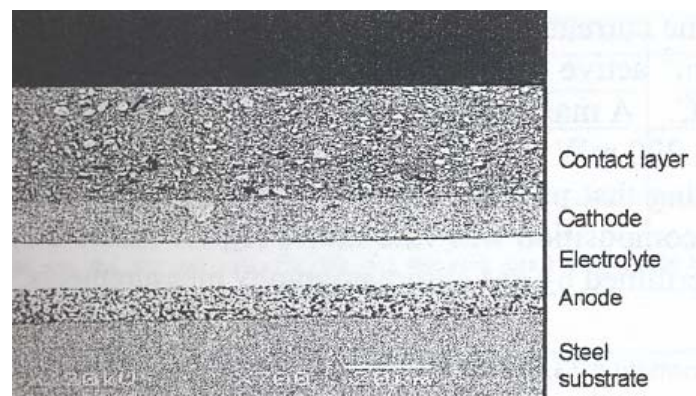


Bild 2: Polierter Querschliff einer metallgestützten Zelle der Fa. Ceres Power nach dem Betrieb mit feuchtem Wasserstoff und Luft bei 600 °C [2]

Für den Stackaufbau werden die Einzelzellen mit einer Fläche von 16 cm² durch Laserschweißen auf einer Platte aus ferritischem Stahl in einer „Array“-Anordnung aus jeweils 4 Zellen in einer Stackebene befestigt und elektrisch parallel verschaltet. Jede Plattenebene wird mit einem internen Manifold mit Gas versorgt und mit Dichtungen auf Basis Vermiculite elektrisch isoliert und abgedichtet. Auf diese Weise werden Shortstacks und Stacks unter Verwendung von Endplatten aus ferritischem Stahl aufgebaut und unter Druck verschraubt. Brenngas und Luft werden im Parallelstrom im Stack geführt. Die Betriebstemperatur liegt im Bereich von 500 – 600 °C, wobei die meisten der veröffentlichten Leistungsdaten sich auf eine Temperatur von 570 °C beziehen.

Die Entwicklung der elektrochemischen Leistungswerte von Einzelzellen mit einer Größe von 16 cm² bei Betrieb mit feuchtem Wasserstoff und Luft bei einer Betriebstemperatur von 570 °C ist in Bild 3 zusammengefasst dargestellt. Bei einer Spannung von 0,7 V wurden Leistungsdichten um 320 mW/cm² erreicht [3].

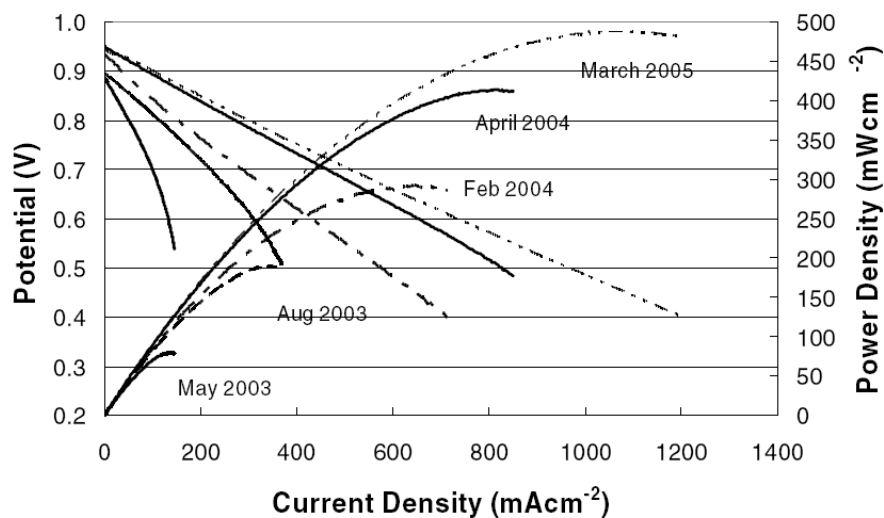


Bild 3: Entwicklung der Leistungsdichten von Zellen der Fa. Ceres Power (16 cm²) bei 570 °C im Betrieb mit H₂+3% H₂O/Luft

Mit einer Reformatzusammensetzung aus 73,8 mol% H₂, 7,1 mol% CO, 12,1 mol% CO₂ und 7 mol% H₂O, die der Zusammensetzung bei Wasserdampfreformierung von Erdgas entspricht, wurden bei 600 °C maximale Leistungsdichten von 500 mW/cm² gemessen und in einer Langzeitmessung bei 570 °C stabiles Verhalten der Zelle ohne nennenswerte Degradationsverluste über 2500 Stunden festgestellt. Auch die thermische Zyklisierung einer Zelle mit 500 Zyklen von Raumtemperatur auf 600 °C und zurück innerhalb von 10 Minuten überstand diese, ohne dass Fehler auftraten. In Stacks mit 5 Ebenen (d. h. 20 Zellen), die bei 580 °C bei 5 A mit H₂+3% H₂O und Luft betrieben wurden, wurde eine Degradation von 10 mV pro 1000 Stunden bestimmt. Mittlerweile wurde auch ein Stack aus 10 Ebenen (d. h. 40 Zellen) mit einer Reformatzusammensetzung mit 55 % Wasserstoff und einer Brenngasnutzung von 35 %, der eine Leistung von etwa 100 W erbrachte, bei 585 °C über knapp 1000 Stunden ohne nennenswerte Degradation betrieben. Auch eine mit einem Stack aus 8 Ebenen (d. h. 32 Zellen) durchgeführte thermische Zyklisierung mit 26 Zyklen von 600 °C auf Raumtemperatur und zurück zeigte keine nennenswerte Degradation des Stacks, ebenso wie der Langzeitbetrieb über 2000 Stunden, davon 1000 Stunden im Betrieb mit Reformat. Die Hochskalierung der Zellgröße auf 64 cm² aktive Fläche ergab die gleiche Leistungsdichte wie die der äquivalenten Zellen mit 16 cm² Fläche.

Das von Ceres Power angestrebte Anwendungsspektrum ihrer SOFC-Entwicklung umfasst den Leistungsbereich von 1 – 25 kW_e und schließt Anwendungen für netzunabhängige Stromversorgung, kleine Systeme für Kraft-Wärme-gekoppelte Hausversorgungen und elektrische Energiebereitstellung für Kraftfahrzeuge und LKWs (APU-Systeme) ein.

Das für den Zellaufbau benötigte poröse, metallische Substrat spielt sowohl für die zu erreichenden elektrochemischen Leistungswerte als auch das Langzeitverhalten der Zelle eine entscheidende Rolle. Bei der Zellenentwicklung erwiesen sich Nickelvliesstrukturen mit einer Porosität von mehr als 80 % als ideal geeignet, insbesondere auf Grund ihrer hohen Korrosionsstabilität beim Zellbetrieb. Mit auf diesem Substrattyp plasmagespritzten Zellen mit einer aktiven Fläche von etwa 15 cm² wurden hohe Leistungsdichtewerte erhalten, die denen sintertechnisch hergestellter Zellen entsprechen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Nickel mit etwa 16-17·10⁻⁶K⁻¹ ist allerdings nicht ausreichend an den der

keramischen Funktionsschichten ($11\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) angepasst. Dies macht sich bei der Hochskalierung der Zellen auf Zellflächen von größer 50 cm^2 drastisch durch Rissbildung in den keramischen Schichten bemerkbar, da auf Grund der großen Unterschiede im Ausdehnungsverhalten der Materialien die auftretenden thermischen Spannungen nicht mehr durch die in gewissen Grenzen flexible Struktur des Nickelvliessubstrats ausgeglichen werden kann.

Daher war es notwendig, eine Substratentwicklung auf Basis ferritischer Stähle mit hohem Cr- und niedrigem Mn-Anteil, die eine wesentlich bessere Anpassung ihres thermischen Ausdehnungsverhaltens an die keramischen Funktionsschichten aufweisen, zu beginnen. Die für das poröse metallische Substrat in Betracht gezogenen und unter SOFC-relevanten Bedingungen untersuchten ferritischen Legierungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt [11]:

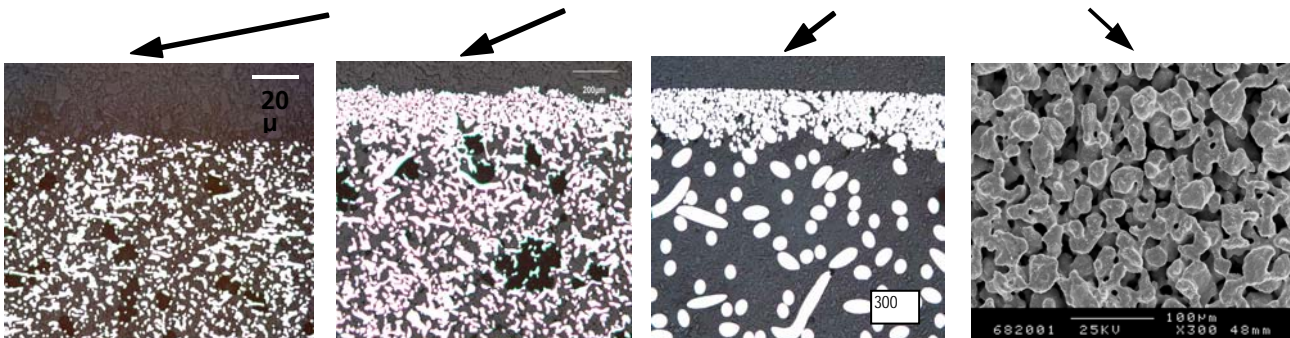
Tabelle 1: Untersuchte ferritische Legierungen für poröse metallische Substrate

Legierung	Hersteller	Zusammensetzung
Ferrochrom (1.4742)	ThyssenKrupp	18% Cr, 0,9% Al, 0,9% Si, 0,69% Mn, 0,06% C
CrAl20 5 (1.4767)	ThyssenKrupp	19% Cr, 5,5% Al, 0,5% Si, 0,5% Mn, 0,05% C
FeCrAlY	Technetics	22% Cr, 5% Al, 0,1% Y
ZMG 232	Hitachi Metals	21% Cr, 0,08% Al, 0,43% Si, 0,47% Mn, 0,02% C
SUS 430 HA	Nippon Steel	16% Cr, 0,13% Al, 0,29% Si, 0,13% Mn, 0,05% C
SUS 430 Na	Nippon Steel	16% Cr, 0,01% Al, 0,29% Si, 0,56% Mn, 0,05% C
CroFer22 APU	ThyssenKrupp	22% Cr, 0,12% Al, 0,1% Si, 0,41% Mn, 0,16% Ni, 0,05% Ti, 0,08% La
IT 14	Plansee	26 % Cr, < 0,03% Al, <0,03% Si, Mo, Ti, Mn, Y_2O_3

Aus den aussichtsreichsten Materialien wurden poröse Substrate mit unterschiedlichen Strukturen hergestellt und als Trägersubstrat für plasmagespritzte SOFC-Zellen eingesetzt. Diese Substrate und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2: Für das DLR-Spritzkonzept verwendete poröse metallische Substrate

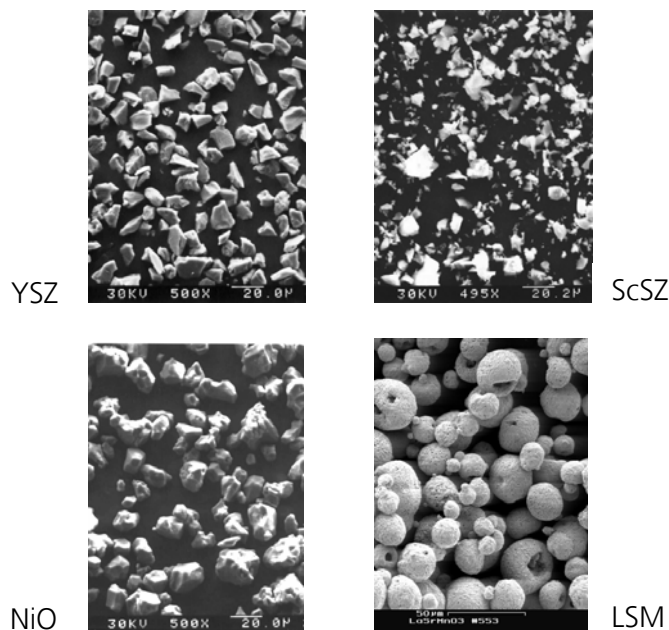
Substrate	Felts	Foams	Knit fabric	Sintered plate
Material	Ni	Fe-22Cr-5Al-0,1Y	Fe-22Cr-0,5Mn	Fe-26Cr (Y_2O_3)
Thickness	~ 1,0	~ 1,8	~ 1,0	~ 1,0
Porosity	~ 85	~ 80	~ 90	~ 50
Supplier	Bekaert , Belgium	Technetics , USA	Rhodius , Germany	Plansee AG, Austria



Es handelt sich dabei um Vliesstrukturen aus FeCrAlY, metallische Gestricke aus CroFer22APU und sintermetallurgisch hergestellte poröse Platten [12]. Eine wesentliche Voraussetzung für die Korrosionsstabilität dieser Substratstrukturen ist die Ausbildung einer festhaftenden, leitfähigen Oxidschicht aus Cr-Oxid bzw. Cr-Mn-Spinell. Zu ihrer ausreichenden Bildung ist eine genügend große Menge der oxidbildenden Elemente aus den Strukturkomponenten Draht oder Einzelpartikel notwendig, woraufhin die Substratstrukturen optimiert werden müssen. Neben dem Gestrick aus CroFer22APU hat sich momentan hauptsächlich das pulvermetallurgisch hergestellte poröse Substrat IT 14 und neuerdings IT 11 der Fa. Plansee als bevorzugte Variante herausgestellt, die nun hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens optimiert wird.

4.3 Aufbau der plasmagespritzten Zelle und Stackdesign

Die das Herzstück einer Zelle bildenden Elektroden-Elektrolytschichten sollen einerseits eine hohe Porosität ($> 20\%$) besitzen, was die Elektroden betrifft, und andererseits hinsichtlich der Elektrolyte höchstens eine sehr geringe, aber dann geschlossene Porosität von weniger als 2 Vol.% aufweisen. Außerdem ist ein gradierter Schichtübergang mit einem hoch strukturierten Dreiphasengrenzgebiet erwünscht. Um diese Qualitäten optimal zu erzielen, waren und sind umfangreiche Versuchsreihen und Adaptionen mit unterschiedlichen Ausgangsmaterialien und Parametern erforderlich, wobei für die Herstellung einer dichten Elektrolytschicht das DC-Vakuumplasmaspritzverfahren unter Verwendung von Hochgeschwindigkeitsdüsen angewandt wird. Bild 5 informiert zusammen mit der zugehörigen Tabelle über die für die Zellenverbundherstellung derzeit bevorzugten Ausgangspulver.



Pulver	Abkürzung	Morphologie	Korngrößenverteilung
NiO	NiO	gesintert und gebrochen	10-25 µm
ZrO ₂ -7 mol %Y ₂ O ₃	YSZ	gesintert und gebrochen	5-25 µm
ZrO ₂ -10 mol%Sc ₂ O ₃	ScSZ	gesintert und gebrochen	2-35 µm
(La _{0.8} Sr _{0.2}) _{0.98} MnO ₃	LSM	agglomeriert und kugelig	20-40 µm
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	LSCF	agglomeriert und kugelig	20-40 µm

Bild 5 : Ausgangspulver für die plasmaspritztechnische SOFC-Herstellung beim DLR

Bild 6 zeigt einen metallographischen Querschliff durch einen solchen plasmaspritztechnisch hergestellten Zellenverbund, aufgetragen auf einer porösen, metallischen Gasverteilerplatte, mit der Ni/ZrO₂-Cermet-Anode, dem Elektrolyten aus stabilisiertem Zirkoniumoxid und der LaSr-Manganitkathode, wobei sich die Ausbildung einer Übergangsschicht zwischen Elektrolyt und Kathode, bestehend aus einem Gemisch der Materialien beider, als vorteilhaft herausgestellt hat. Zu erwähnen ist weiterhin, dass die die Hauptverlustquelle darstellende, Sauerstoff-ionen-leitende Elektrolytschicht günstigerweise auf weniger als 30 µm reduziert werden konnte.

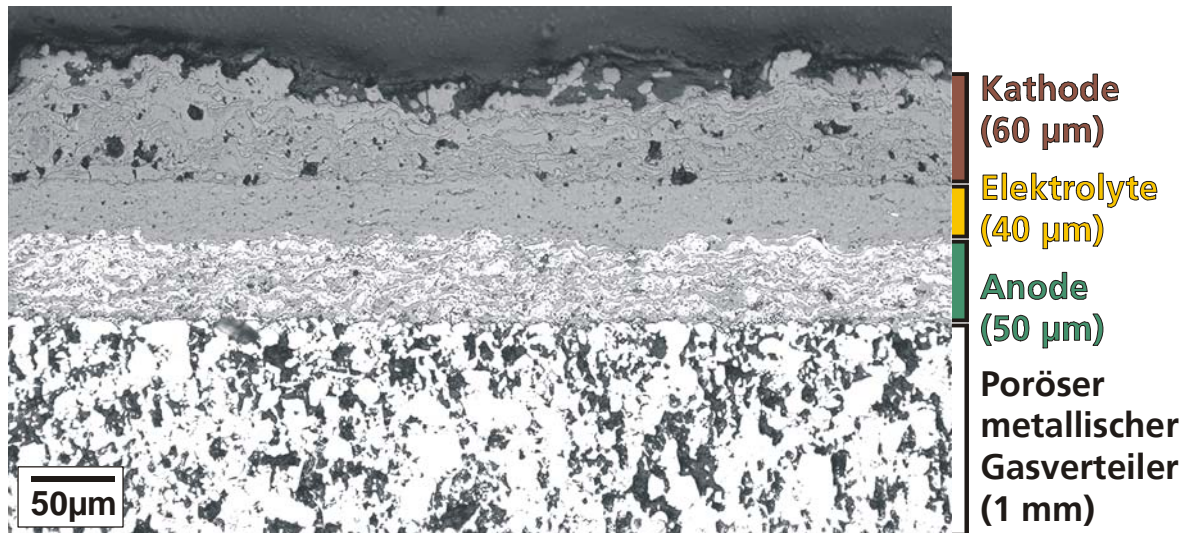


Bild 6: Metallographischer Querschliff durch eine plasmagespritzte Zelle

Für dieses Konzept wurden unterschiedliche Stackdesigns für stationäre und mobile Anwendung auf der Basis plasmagespritzter Zellen und ferritischem Interkonnektormaterial, die in Bild 7 dargestellt sind, sowie die zugehörige Assemblierungstechnik entwickelt. Hierbei werden Interkonnektorplatten mit Gaskanalstrukturen, die eine interne Gaszuführung und -verteilung (internal manifold) im Gegenstromprinzip gewährleisten, und Dichtungstechniken mit Glaslot sowie Schweiß- und Lötverbindungen angewandt. Für die APU-Anwendung, bei der geringes Gewicht und Volumen des Stacks eine wichtige Voraussetzung darstellen, werden in einem modifizierten Design statt massiven gefrästen Platten dünne geprägte Bleche mit Kanalstrukturen in Kassettenbauweise verwendet. Der hauptsächlich aus metallischen Komponenten bestehende Stackaufbau mit nur dünnen keramischen Funktionsschichten verspricht gegenüber anderen Konzepten Vorteile im Hinblick auf schnelles Aufheizen und häufiges thermisches Zyklieren.

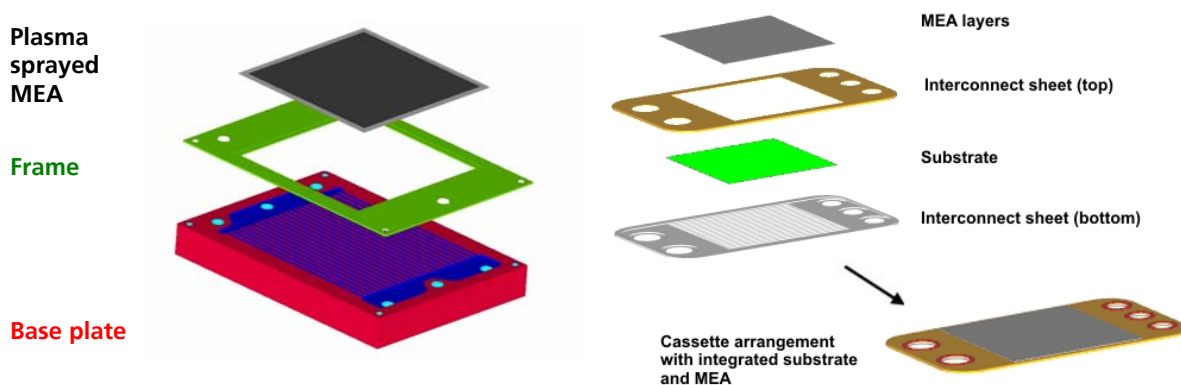


Bild 7 : Stackdesigns für stationäre (links) und mobile Anwendungen (rechts)

4.4 Eingesetzte Plasmadepositionsverfahren

Die bisher für die Zellfertigung hauptsächlich eingesetzten und Sinterschritte einschließenden Fertigungsverfahren erfahren gegenwärtig eine kontinuierliche Verbesserung hinsichtlich Produktqualität und Verfahrensökonomie. Konkurrierende oder alternative Verfahren befinden sich daher in einem scharfen Wettbewerb. Um überzeugen zu können, müssen sie eine Reihe von Forderungen erfüllen; zu diesen gehören neben der Erzielbarkeit der geforderten Produktqualität vor allem

- das Potenzial für eine hohe, kostengünstige Produktionsrate, geeignet für eine automatisierbare reproduzierbare Fertigung,
- die ausreichende, langzeitige und preisgünstige Verfügbarkeit des Ausgangsmaterials in für das Verfahren geeigneter Form,
- eine günstige Rezyklierbarkeit der beim Fertigungsprozess anfallenden Materialabfälle und,
- sofern mehrere Prozessschritte bzw. Verfahrensstufen und Verfahrensvarianten einzusetzen sind, die Möglichkeit, diese Prozessschritte zu einem Folgeverfahren ohne zeitaufwändige Unterbrechungen oder Temperschritte kombinieren zu können.

Das DLR-Institut für Technische Thermodynamik in Stuttgart konzentriert sich bei seinen SOFC-Entwicklungsaktivitäten auf den Einsatz entsprechend adaptierter thermischer Plasmadepositionsverfahren mit durch Gleichstrom (DC) und Hochfrequenz (HF) erzeugten Plasmen, wobei das Zelldesign verfahrensgeeignet ausgelegt ist. In Bild 8 sind die Prinzipien von DC- und HF-Brennern dargestellt. Beim DC-Brenner entsteht das Plasma durch Wechselwirkung von zugeführtem Gas mit einer Hochstromentladung, gezündet zwischen einer fingerförmigen Kathode und einer diese im Abstand konzentrisch umgebenden Anode. Dieses dann das Plasma bildende Gas besteht vorwiegend aus Argon, dem zur Erzielung besonderer Plasmaeigenschaften H_2 , He oder/und N_2 zugefügt sein kann. Das Plasma verlässt die Anodenöffnung als schneller und über etwa 10.000 °C heißer Strahl. Das aufzubringende Material wird mehr oder weniger radial in Pulverform (Korngröße meist unter 50 µm) in den Strahl eingebracht, wo es aufgeschmolzen und beschleunigt wird, um dann als Schicht auf einer Substratoberfläche zu erstarren. Die Plasma-Material-Wechselwirkungszeit liegt im Bereich einer Millisekunde, was im Allgemeinen ermöglicht, die Materialveränderungen gering zu halten. Verarbeitet werden können mit diesem Verfahren alle Materialien – Metalle, Keramiken, Polymere und Gemische dieser Materialien –, sofern sie eine stabile Schmelzphase aufweisen.

Zur Erhöhung der Plasmastrahl- und damit der Spritzgutgeschwindigkeit für die Erzeugung sehr dichter Schichten wurden beim DLR Brenner- und Düsenweiterentwicklungen durchgeführt, die bei entsprechenden Spritzbedingungen – z.B. Überschall-Strahlgeschwindigkeit – zu Spritzgutgeschwindigkeiten bis zu 1.000 m/s führen können [13].

Beim HF-angeregten Plasma findet die Plasmaerzeugung in einem Hohlraum durch Wechselwirkung zwischen einströmendem Gas und dem hochfrequenten Feld einer Spule, angeordnet in der Wandung dieses Hohlraums, statt. Die Spule selbst bekommt ihre Energie von einem Hochfrequenzgenerator. Das aufzubringende Material kann axial direkt in den Plasmaerzeugungsbereich injiziert werden; eine intensive und relativ lange Wechselwirkungszeit von Spritzgut und Plasma ist dadurch gewährleistet, zumal der Plasmastrahl wesentlich langsamer als beim DC-Verfahren ist. Hinsichtlich letzterem kann allerdings durch Verwendung von Düsen und einem entsprechenden Druckgefälle eine Beschleunigung vorgenommen werden, ohne dass die Vorgänge und Verhältnisse im Entladungsraum stark beeinflusst werden.

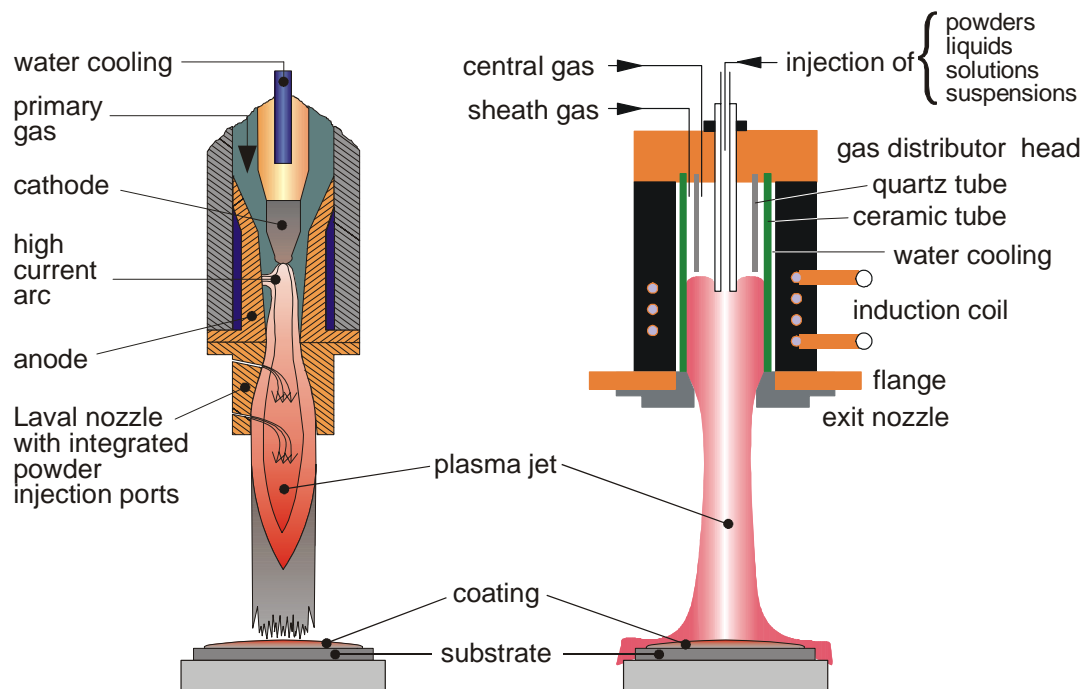


Bild 8: Bauprinzipien von DC- und HF-Plasmaspritzbrennern

Als wesentliche Vorzüge des erst seit relativ kurzer Zeit verfügbaren HF-Verfahrens im Vergleich zum DC-Verfahren sind hervorzuheben:

- der Betrieb ohne Elektroden, der erlaubt, auch reaktive Medien zu verarbeiten, d.h. auch plasma-chemische Synthesen vorzunehmen,
- die axiale Injektion, mit der neben Pulvern auch Suspensionen sowie flüssige und gasförmige Precursoren zugeführt werden können, was Möglichkeiten eröffnet, den oft sehr teuren Weg über die Spritzpulverherstellung zu vermeiden, und
- die hohe Spritzgut/Plasmawechselwirkungszeit, sodass auch gröbere Pulverfraktionen mit außerordentlich hoher Ausbeute verarbeitet werden können.

Dagegen liegen die Vorteile des wesentlich älteren und weiterentwickelten DC-Verfahrens

- in der höheren Flexibilität und Variationsbreite der Betriebsparameter,
- in der wegen des geringeren Gewichts und der Freiheit von hinderlichen Anpassgliedern größeren Beweglichkeit beispielsweise in Verbindung mit einem Führungsroboter und
- in der hohen Plasma- und Spritzgutgeschwindigkeit, die es ermöglicht, bereits sehr dünne Elektrolyt- und Schutzschichten ausreichend dicht und stabil zu gestalten.

Aus den letztgenannten Gründen stützte sich die bisherige Entwicklung und Fertigung von Hochtemperaturbrennstoffzellen beim DLR fast ausschließlich auf das DC-Verfahren. Sukzessiv wird nun mehr und mehr daran gegangen, das HF-Prinzip und seine spezifischen Vorzüge in den Herstellungsprozess zu integrieren.

Für diese Entwicklungs- und Beschichtungsarbeiten verfügt das DLR derzeit über mehrere Plasmaspritzanlagen. Die wesentlichen sind:

- 3 DC-Anlagen unterschiedlicher Größe, mit denen Substrate bis max. 2 m² beschichtet werden können
- 2 HF-Anlagen, bei denen, da der Brenner nur vertikal bewegt werden kann, die Substrate in der Ebene geführt werden. Die Brenner werden mit einem HF-Generator mit einer Frequenz von 500 kHz mit einer Leistung bis 60 kW versorgt.



Bild 9: Technikumsanlage DC III zur Herstellung prototypischer Beschichtungen bis 2 m² Größe

4.5 Elektrochemische Leistungswerte

Die elektrochemische Charakterisierung plasmagespritzter Zellen wird zunächst an Rundzellen mit einer Fläche von 12,5 cm² vorgenommen, die mit simuliertem Benzinreformat aus H₂ und N₂ (je 40 smlpm/cm²) und Luft (160 smlpm/cm²) betrieben werden. Die mit einer aus einer Ni/YSZ-Anode, einem YSZ-Elektrolyt und einer LSCF-Kathode bestehenden Zelle erreichten Leistungswerte sind in Bild 10 in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur im Bereich 700 -850 °C dargestellt. Bei der für APU-Anwendungen vorgesehenen Betriebstemperatur von 800 °C wurde bei einer Spannung von 0,7 V eine Leistungsdichte von etwa 300 mW/cm² erreicht.

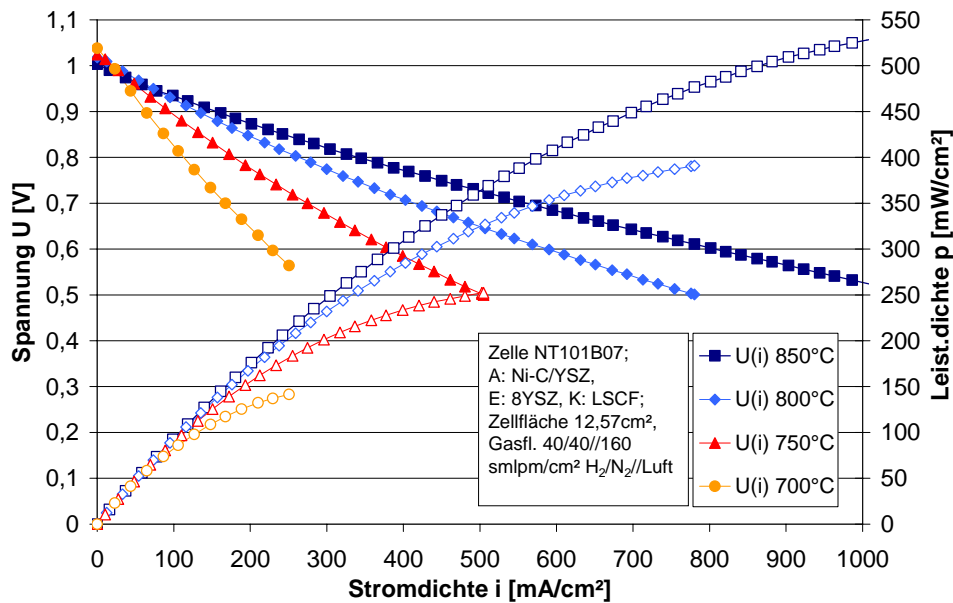


Bild 10: Strom/Spannung- und Leistungsdichtekennlinien einer plasmagespritzten Zelle mit 12,5 cm² Zellfläche (Anode: Ni/C+YSZ, Elektrolyt: YSZ, Kathode: LSCF) auf CroFer-Substrat (Rhodius) in Abhängigkeit der Betriebstemperatur

Zur weiteren Erhöhung der Leistungsdichte werden die plasmagespritzten Funktionsschichten der Zelle bezüglich erhöhter Dichtigkeit der Elektrolytschicht und verbesserter Mikrostruktur der Elektroden-schichten weiter optimiert. Mit verbesserter Strukturierung der Anode und erhöhter Elektrolytdichtig-keit konnten kürzlich die in Bild 11 dargestellten Leistungswerte erzielt werden, wobei hier eine LSM-Standardkathode eingesetzt wurde. Die hier erreichte Leistungsdichte von knapp über 300 mW/cm² bei 800 °C und 0,7 V kann in einem Zellaufbau mit verbesserter Kathode aus LSCF sicher noch signifi-kant gesteigert werden, sodass angestrebte Leistungswerte um 400 mW/cm² möglich werden sollten.

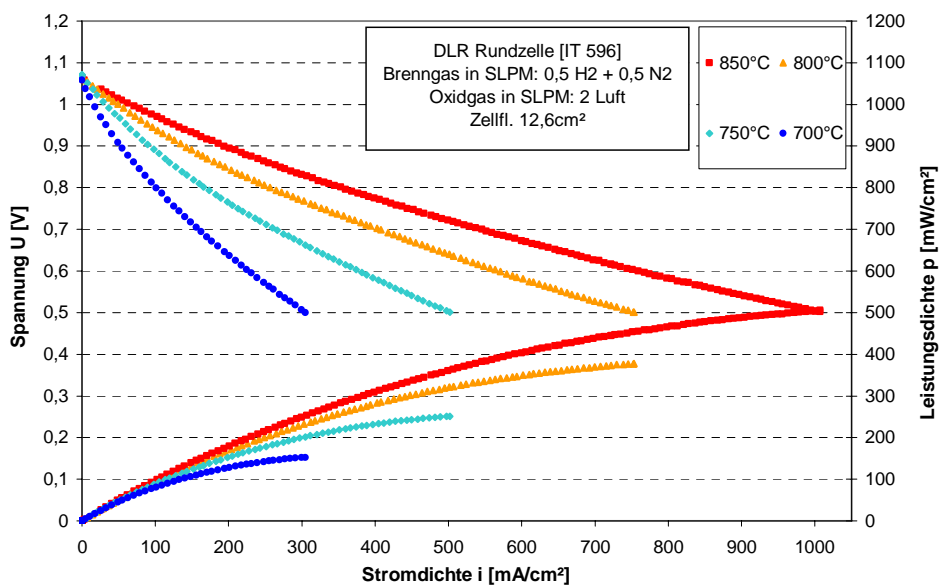


Bild 11: Strom/Spannung- und Leistungsdichtekennlinien einer plasmagespritzten Zelle mit 12,5 cm² Zellfläche (Anode: NiO/YSZ, Elektrolyt: YSZ, Kathode: LSM) auf IT 11-Substrat (Plansee) in Abhängigkeit der Betriebstemperatur

Mit Kassetten, die 10 x 10 cm² große Substrate aus CroFer22APU enthalten, konnte mit einem Stack aus 4 Zellen bei 800 °C und einer Stackspannung von 2,8 V bei Betrieb mit H₂/N₂ (je 12,5 smlpm/cm²) und Luft (80 smlpm/cm²) eine Leistung von 78 W erhalten werden, was einer mittleren Leistungsdichte pro Zelle von 175 mW/cm² entspricht. Die maximale Leistung lag bei 110 W bzw. 249 mW/cm² (Bild 12). Bei Betrieb mit H₂ und Luft zeigte der gleiche Stack bei 2,8 V Stackspannung eine Leistung von 92 W bzw. 207 mW/cm² und eine maximale Leistung von 121 W bzw. 272 mW/cm².

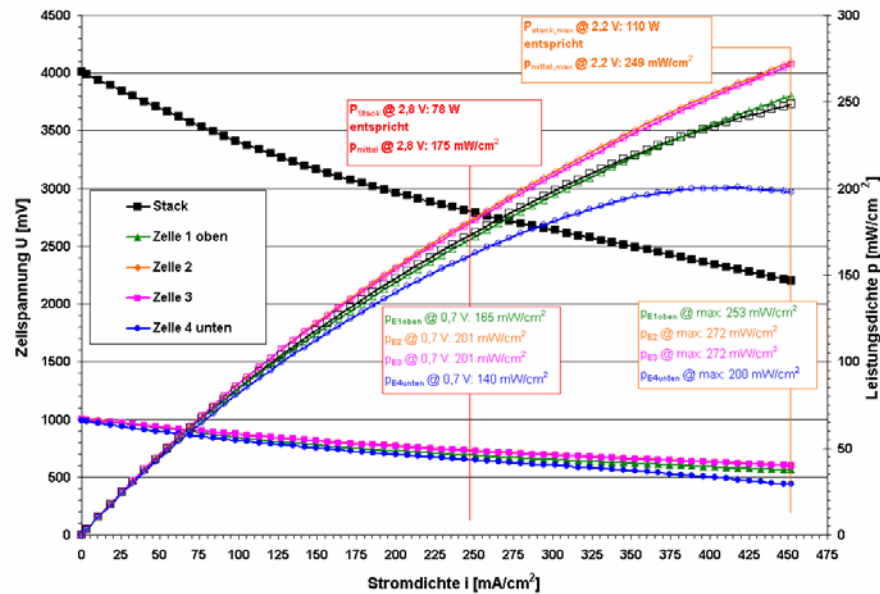


Bild 12: Strom/Spannung- und Leistungsdichtekennlinie eines 4-Zellen-Stacks in Kassettenbauweise (10 x 10 cm²) bei 800 °C im Betrieb mit H₂/N₂ (1:1) und Luft

Die nach dem DLR-Spritzkonzept hergestellten plasmagespritzten Zellen zeigen ein hohes Potenzial für stabilen Betrieb bei zyklischer Betriebsweise. Sowohl während der Durchführung von Redoxzyklen als auch von Thermozyklen wird nur eine geringe Degradation beobachtet, wie die folgenden Diagramme in den Bildern 13 und 14 zeigen. In Bild 13 ist das elektrochemische Verhalten einer Rundzelle mit 12,5 cm² aktiver Fläche während 10 Redoxzyklen dargestellt. Zwischen den Zyklen wurde die Zelle bei 200 mA/cm² und 800 °C mit H₂/N₂ und Luft betrieben. Die Leistungsdichte der Zelle änderte sich während der 10 Redoxzyklen nicht, während die offene Zellspannung (OCV) sich um etwa 1 % erniedrigte.

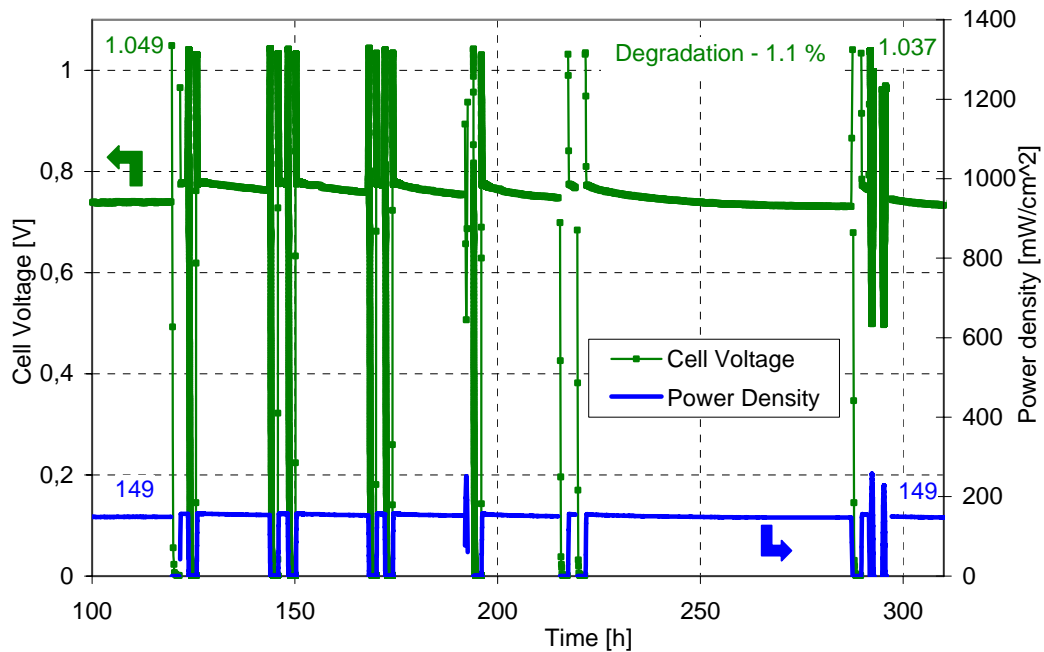


Bild 13: Elektrochemisches Verhalten einer plasmagespritzten Zelle auf Rhodium-Substrat während 10 Redoxzyklen (800 °C, 0,5 SLPM H₂ + 0,5 SLPM N₂/2,0 SLPM Luft)

Bei der thermischen Zyklierung von plasmagespritzten Zellen wird eine etwas höhere Degradation beobachtet als bei der Redoxzyklisierung, wie aus Bild 14 hervorgeht. Nach 10 thermischen Zyklen wurde bei einer galvanostatischen Belastung von 200 mA/cm² eine Erniedrigung der Leistungsdichte um etwa 4 % festgestellt, verglichen mit dem Anfangszustand. Damit einher geht eine Erniedrigung der OCV um etwa 1,2 %, die ihre Ursache im Auftreten thermomechanischer Spannungen haben könnte. Während des stationären Langzeitbetriebs von Zellen ohne Zyklierung wurde im Vergleich eine Degradation von etwa 2 %/1000 Stunden festgestellt.

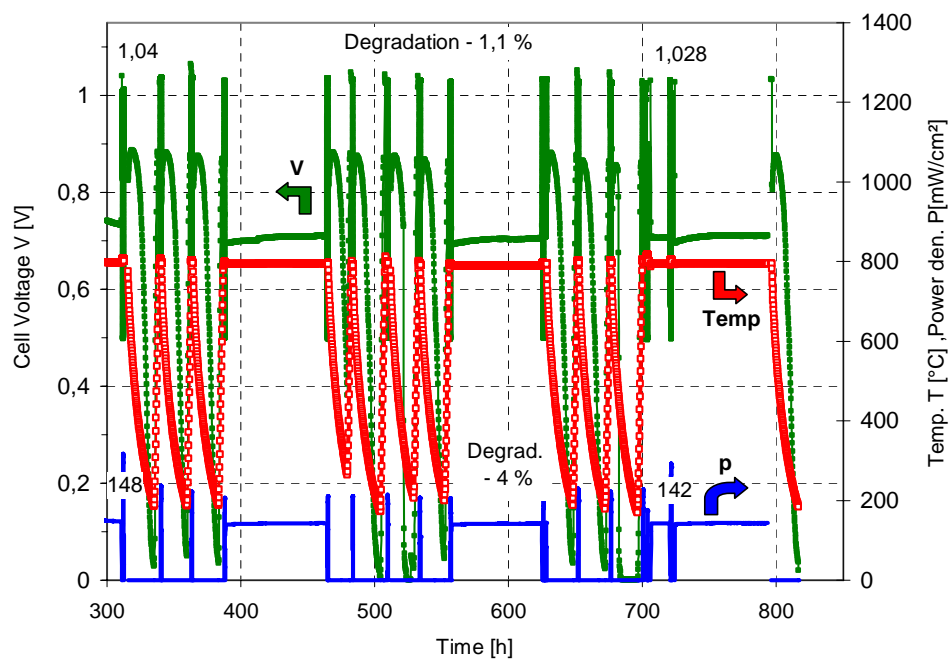


Bild 14: Elektrochemisches Verhalten einer plasmagespritzten Zelle auf Rhodium-Substrat während 10 Thermozyklen (200 mA/cm², 800 °C, 0,5 SLPM H₂ + 0,5 SLPM N₂/2,0 SLPM Luft)

4.6 Fertigungsaspekte

Bei der Erarbeitung des DLR-SOFC-Spritzkonzepts wurden Verfahren und Parameter zunächst für jede Schicht separat entwickelt und optimiert. Auch werden derzeit noch, da nur ein Roboter und eine Vakuumkammer zur Verfügung stehen, die einzelnen Zellschichten nacheinander aufgebracht, wobei längere Unterbrechungen dazwischen auftreten. Diese Unterbrechungen sind erforderlich, um die jeweils aufgabenspezifisch adaptierten Plasmaquellen einzubauen und die Parameter einzustellen. Hierzu muss jedes Mal die Spritzkammer belüftet und anschließend wieder evakuiert werden, was gleichbedeutend mit zwischenzeitlichem Abkühlen bzw. Wiederaufheizen des Schichtverbundes ist.

Ein solches Vorgehen ist ineffizient und mit einer verstärkten Ausbildung von Spannungen in und zwischen den Schichten verbunden, was die Zuverlässigkeit beeinträchtigt. Aus diesen Gründen muss eine technische Produktionsanlage aus mehreren, miteinander durch Schleusen verbundenen Kammern, wie in Bild 15 beispielhaft für zwei Spritzkammern angedeutet, bestehen. In jeder Kammer findet bei optimierten Bedingungen die Herstellung von jeweils einer Schicht statt. Eine solche Anordnung erlaubt das sortenreine Sammeln des Oversprays und vereinfacht dessen Rezyklierung. Auch ermöglicht sie neben der Verminderung der Spannungen im Schichtverbund eine beträchtliche Erhöhung der Produktionsrate durch weitgehenden Wegfall der Zwischenpausen, da nun, beginnend mit einer Aufheizphase des porösen Substrats der entstehende Verbund von Kammer zu Kammer gelangt, ohne dass dazwischen größere Temperaturwechsel auftreten. Die optimale Beschichtungstemperatur dürfte dabei etwa in der Mitte zwischen Raumtemperatur und der Temperatur des späteren Einsatzes liegen, um Spannungen in Grenzen zu halten.

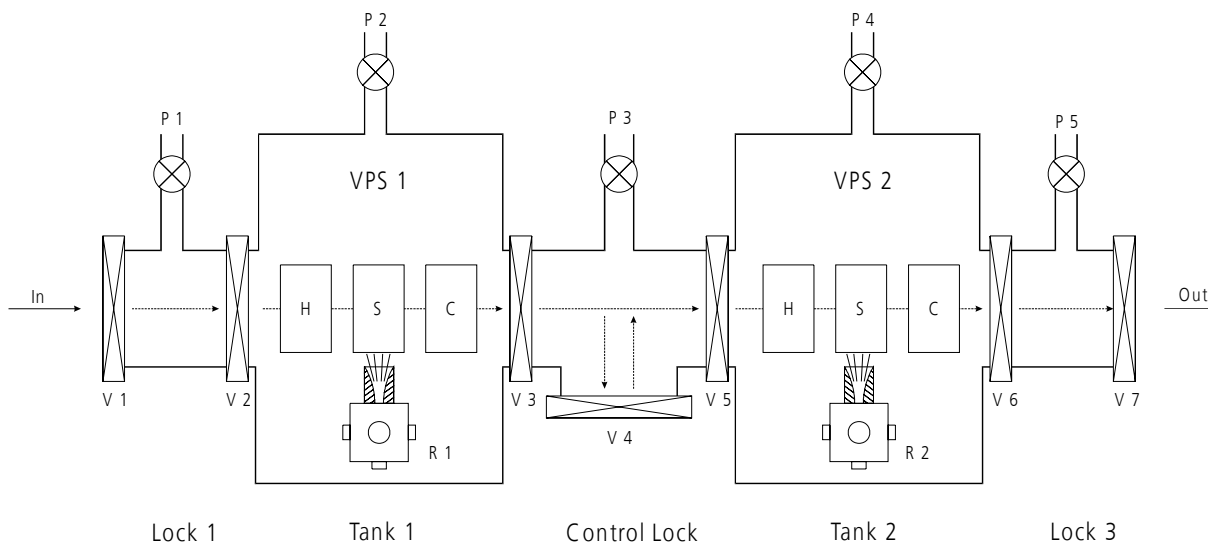


Bild 15: Prinzip einer Plasmabeschichtungsanlage für die SOFC-Herstellung mit zwei Kammern

Neben der Entwicklung und Auslegung einer solchen Anlage besteht die Aufgabe, die einzelnen Produktionsschritte miteinander so kompatibel zu machen, dass keine gravierenden Unterschiede in den jeweiligen Produktionszeiten und bei den Druckbedingungen vorliegen. Günstig für die Erfüllung dieser Forderungen ist, dass alle Produktionsschritte mit dem gleichen Verfahrenstyp durchgeführt werden.

Literatur

- [1] N. Christiansen, J. B. Hansen, S. Kristensen, H. Holm-Larsen, S. Linderorth, P. V. Hendriksen, P. H. Larsen, M. Mogensen, Proceedings 2005 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, USA, S. 65-68 (2005)
- [2] P. Attryde, A. Baker, S. Baron, A. Blake, N. P. Brandon, D. Corcoran, D. Cumming, A. Duckett, K. El-Koury, D. Haigh, M. Harrington, C. Kidd, R. Leah, G. Lewis, C. Matthews, N. Maynard, T. McColm, A. Selcuk, M. Schmidt, R. Trezona, L. Verdugo, Electrochemical Proceedings Volume 2005-07, Vol. 1, S. 113 – 122 (2005)
- [3] A. Baker, P. Bance, N. P. Brandon, B. Girvan, Proceedings 2005 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, USA, S. 49 – 52 (2005)
- [4] H. R. Gruner, H. Tannenberger, Proceedings 1st European SOFC Forum, Luzern, Schweiz, S. 611 – 616 (1994)
- [5] K. Wittmann-Ténèze, L. Bianchi, Proceedings 6th European SOFC Forum, Luzern, Schweiz, S. 247 – 253 (2004)
- [6] A. Sauvet, A. Henry, C. Barthet, Electrochemical Proceedings Volume 2005-07, Vol. 1, S. 495 – 502 (2005)
- [7] W. E. Windes, P. A. Lessing, L. D. Zuck, Proceedings 2002 Fuel Cells Seminar, Palm Springs, USA, S. 471 – 474 (2002)
- [8] D. Bouchard, L. Sun, F. Gitzhofer, G. Brissard, Electrochemical Society Proceedings Volume 2005-07, Vol. 2, S. 1684 – 1694 (2005)
- [9] R. Vaßen, D. Hathiramani, R. J. Damani, D. Stöver, Electrochemical Society Proceedings Volume 2005-07, Vol. 2, S. 1016 – 1024 (2005)
- [10] G. Schiller, R. Henne, M. Lang, R. Ruckdäschel, S. Schaper, Fuel Cells Bulletin, Nr. 21, S. 7 – 12 (2000)
- [11] T. Franco, R. Henne, M. Lang, P. Metzger, G. Schiller, P. Szabo, S. Ziehm, Electrochemical Society Proceedings Volume 2003-07, S. 923 – 932 (2003)
- [12] T. Franco, Z. Ilhan, M. Lang, G. Schiller, P. Szabo, Electrochemical Society Proceedings Volume 2005-07, Vol. 1, S. 344 – 352 (2005)
- [13] R. Henne, V. Borck, D. Siebold, W. Mayr, A. Reusch, M. Rahmane, G. Soucy, M. Boulos, VDI Berichte Nr. 1166, S. 247-266 (1995)